

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116383

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.C<sup>5</sup>

C 0 8 G 64/24  
64/04  
64/22

識別記号

N P V  
N P T  
N P V

庁内整理番号

9362-4 J  
9362-4 J  
9362-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平4-271711

(22)出願日

平成4年(1992)10月9日

(71)出願人 00018367

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 中江 貢

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油  
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 ポリカーボネート共重合体の製造方法およびポリカーボネート共重合体

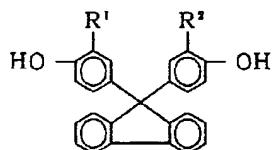
(57)【要約】

ト共重合体である。

【目的】 成形熱安定性に優れ、成形時に金型サビ等の問題のないポリカーボネート共重合体を製造する方法およびそのポリカーボネート共重合体を提供すること。

【構成】 一般式

【化1】

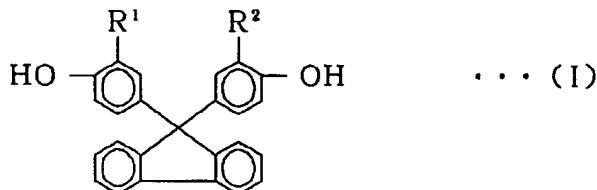


(式中の記号は明細書に記載の通りである。)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を含む芳香族ジオールとホスゲン類とを反応させて界面重縮合させる際に、該フルオレン誘導体の水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンを用いてポリカーボネート共重合体を製造する方法、並びに該フルオレン誘導体から形成されるカーボネート構造単位を有し、かつ残存塩素系溶剤量が200 ppm以下のポリカーボネー

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8の有機基を示す。)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を含む芳香族ジオールとホスゲンまたはホスゲン誘導体とを反応させ、界面重縮合によりポリカーボネート共重合体を製造するに当たり、該フルオレン誘導体の水酸化カリウム水溶液および不活性有機溶剤として塩化メチレンを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項2】 一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体およびこれ以外の芳香族ジオールを含有する水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下に、ホスゲンまたはホスゲン誘導体を反応させる請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項3】 一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下に、ホスゲンまたはホスゲン誘導体を反応させ、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体のポリカーボネートオリゴマーを形成させたのち、得られたポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される

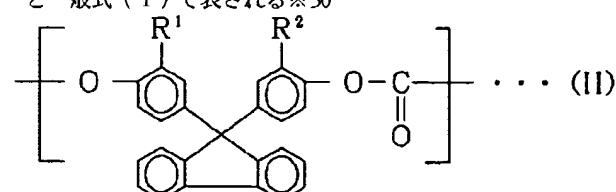
※化合物以外の芳香族ジオールとを反応させる請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項4】 一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体以外の芳香族ジオールから形成されたポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを、水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下に反応させる請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項5】 一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体以外の芳香族ジオールから形成されたポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下に反応させ、ポリカーボネート共重合体オリゴマーを形成させたのち、得られたポリカーボネート共重合体オリゴマーと一般式(I)で表される化合物以外の芳香族ジオールとを反応させる請求項1記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

【請求項6】 一般式(II)

## 【化2】



(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8の有機基を示す。)で表されるカーボネート構造単位を有し、かつ残存塩素系溶剤量が200 ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリカーボネート共重合体の製造方法およびポリカーボネート共重合体に関し、さらに詳しくは成形熱安定性に優れ、かつ成形時に金型サビ等の問題がなく、光学部品、機械部品、電気・電子部品、自動車部品などに好適に用いられるポリカーボネート共重合体を効率よく製造する方法およびそのポリカーボネート共重合体に関する。

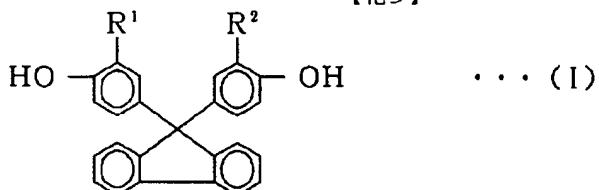
## ★【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを含むポリカーボネート共重合体は高い耐熱性を有することが知られている(米国特許第3546165号明細書)。この共重合体の製造において界面重縮合法を行う場合、通常水酸化ナトリウム水溶液と塩化メチレンを使用することは好ましくない。何故ならばフルオレン類は水酸化ナトリウム水溶液および塩化メチレンのいずれに対しても溶解性が低く、反応しにくいかからである。このような方法で得られたポリカーボネートは、反応が充分に進行しないため、フェノール性の水酸基末端や未反応のクロロホーメート基を残有し易く、そのために成形熱安定性は極めて悪いものになる。これに対し、上記共重合体の製

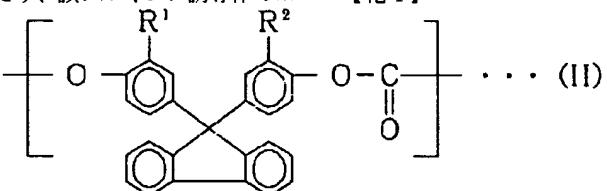
3

造にフルオレン類を良く溶解する1,2-ジクロルエタン(米国特許第3546165号明細書、特開昭63-182336号公報)を用いたり、クロロホルムを用いたりする方法が試みられているが、これらの溶剤は工業的には高価であるばかりか、ポリマーを単離した後もこれらの溶剤がポリマー中に残存し、ポリマーの熱劣化や成形時における金型サビの原因となる。そこで本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。

【0003】



【0005】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~8の有機基を示す。)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を含む芳香族ジオールとホスゲンまたはホスゲン誘導体とを反応させ界面重縮合によりポリカーボネート共重合体を製造するに当たり、該フルオレン誘導体の※



【0007】(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~8の有機基を示す。)で表されるカーボネート構造単位を有し、かつ残存塩素系溶剂量が200ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート共重合体をも提供するものである。

【0008】本発明においては、原料のビスフェノール類として、前記一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体およびこれ以外の芳香族ジオールが用いられる。一般式(I)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~8の有機基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。ここで、炭素数1~8の有機基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベニチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基などのアルコキシ基などが挙げられる。一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体の中では、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共に水素原子である9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好適である。一方、一般式(I)で表される以外の★50

\*【課題を解決するための手段】その結果、本発明者は、フルオレン類の水酸化カリウム水溶液を使用し、塩素系溶剤として塩化メチレンを使用することにより、成形熱安定性に優れ、成形時の金型サビなどの問題のない、優れた品質のポリカーボネート共重合体が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、一般式(I)

【0004】

【化3】

※水酸化カリウム水溶液および不活性有機溶剤として塩化メチレンを用いることを特徴とするポリカーボネート共重合体の製造方法を提供するものである。また、本発明は、一般式(II)

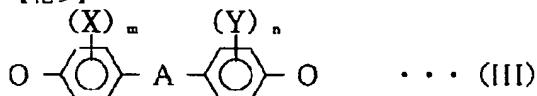
20 【0006】

【化4】

★芳香族ジオールとしては、一般式(III)

30 【0009】

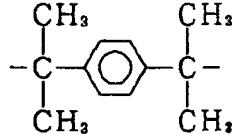
【化5】



【0010】(式中、Aは単結合、-O-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -CO-, -COO-, 炭素数1~10のアルキレン基、炭素数2~10のアルキリデン基、炭素数5~15のシクロアルキレン基、炭素数5~15のアルキリデン基、または式

40 【0011】

【化6】



【0012】で表される基を示し、XおよびYはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~8のアルキル基を示す。また、mおよびnはそれぞれ0~4

の整数である。)で表される化合物が挙げられる。このような化合物の具体例としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA); 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラブロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 4, 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキド; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキドなどのジヒドロキシアリールスルホキド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが挙げられる。これらのなかで、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称: ビスフェノールA)が好適である。

【0013】本発明では、界面重縮合により前記一般式(I)で表されるカーボネート構造単位を含有するポリカーボネート共重合体を製造するが、この際、一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体の水酸化カリウム水溶液および不活性有機溶剤として塩化メチレンを用いることが必要である。

【0014】本発明のポリカーボネート共重合体の製造方法としては、具体的に次に示す4種の方法が挙げられる。

① 上記一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体および一般式(I)で表される芳香族ジオールを含有する水酸化カリウム

水溶液および塩化メチレンの共存下に、ホスゲンまたはホスゲン誘導体を反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法。

② 上記一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下に、ホスゲンまたはホスゲン誘導体を反応させて、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体のポリカーボネートオリゴマーを形成し、該ポリカーボネートオリゴマーおよび一般式(III)で表される芳香族ジオールとを反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法。

③ 一般式(III)で表される芳香族ジオールから形成されるポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを、水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下で反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法。

④ 一般式(III)で表される芳香族ジオールから形成されるポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを、水酸化カリウム水溶液および塩化メチレンの共存下で反応させてポリカーボネート共重合体オリゴマーを製造し、該ポリカーボネート共重合体オリゴマーおよび一般式(III)で表される芳香族ジオールを反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法。

上記方法で用いるホスゲンまたはホスゲン誘導体としては、ホスゲンをはじめトリホスゲン、ブロモホスゲン、ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、クロロギ酸トリクロロメチルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】次に、上記四種の製造方法について詳細に説明する。①の製造方法は、ポリカーボネートオリゴマーを形成させないで、原料のビスフェノール類を含有する水酸化カリウム水溶液と塩化メチレンとの共存下に、ホスゲンまたはホスゲン誘導体とを反応させ、直接界面重縮合によりポリカーボネート共重合体を製造する方法である。ここで用いる水酸化カリウム水溶液としては、通常水酸化カリウム濃度が1~15重量%のものが好ましく用いられる。また、水酸化カリウム水溶液中の全ビスフェノール類の含有量は、通常0.5~20重量%の範囲で選ばれる。さらに、塩化メチレンの使用量は、有機相と水相の容量比が1/10~10/1、好ましくは1/4~4/1となるように選定するのが好ましい。また、反応温度は通常水浴冷却温度程度でよく、反応時間は通常10分~8時間、好ましくは20分~3時間程度である。

【0016】②の製造方法は、先ず、一般式(I)で表

される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体のポリカーボネートオリゴマーを形成し、次いでこのポリカーボネートオリゴマーと一般式(III)で表される芳香族ジオールを反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法である。ここで、フルオレン誘導体のポリカーボネートオリゴマーを形成する場合、フルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液と塩化メチレンとの共存下にホスゲンまたはホスゲン誘導体を反応させることが必要である。この際、水酸化カリウム水溶液としては、通常水酸化カリウム濃度が1～1.5重量%のものが好ましく用いられる。また、水酸化カリウム中のフルオレン誘導体の含有量は、通常0.5～2.0重量%の範囲で選ばれる。さらに、塩化メチレンの使用量は、有機相と水相の容量比が5/1～1/7、好ましくは2/1～1/4となるように選定するのが望ましい。また、反応温度は通常冷却温度程度でよく、反応時間は通常1.5分～4時間、好ましくは3.0分～2時間程度である。さらに、オリゴマーの重合度は20以下、好ましくは2～10の範囲である。

【0017】次に、上記のようにして得られたオリゴマーと一般式(III)で表される芳香族ジオール化合物とを反応させるが、この際、該芳香族ジオール化合物と共に、所望により上記一般式(I)で表されるフルオレン誘導体を反応させてもよい。芳香族ジオール化合物のみを用いる場合は、この芳香族ジオール化合物を含有するアルカリ水溶液として、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液を用いることができる。芳香族ジオールとフルオレン誘導体とを併用する場合は、それらと共に含有する水酸化カリウム水溶液、または芳香族ジオールを含有するアルカリ水溶液およびフルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液が用いられる。この水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のアルカリ濃度は、1～1.5重量%の範囲が好ましく、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液中のビスフェノール類の含有率は、通常は0.5～2.0重量%の範囲で選ばれる。

【0018】上記ポリカーボネートオリゴマーは、通常該オリゴマー形成時に得られるポリカーボネートオリゴマーと塩化メチレンとを含有する有機相として用いられるが、所望により塩化メチレンをさらに添加してもよい。有機相と水相との容量比は、通常7/1～2/1、好ましくは4/1～1/1の範囲で選ばれる。また、全ビスフェノール類/オリゴマーのクロロホーメート基のモル比は、好ましくは0.4～0.55、より好ましくは0.45～0.5の範囲にあるのがよい。一方、アルカリ/オリゴマーのクロロホーメート基のモル比は、好ましくは1.0～2.0、より好ましくは1.2～1.7の範囲である。また、ポリカーボネートオリゴマーとビスフェノール類との反応温度は、通常冷却温度程度でよく、反応時間は通常1.5分～4時間、好ましくは3.0分～3時間程度で

ある。

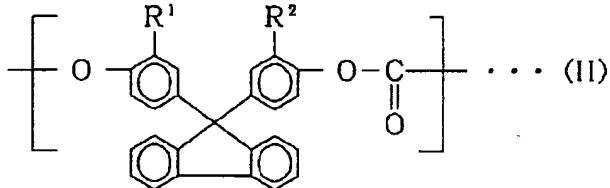
【0019】③の製造方法は、先ず、一般式(III)で表される芳香族ジオールのポリカーボネートオリゴマーを形成させ、次いで、このポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを反応させてポリカーボネート共重合体を製造する方法である。一般式(III)で表される芳香族ジオールのポリカーボネートオリゴマーは、該芳香族ジオールを含有する水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液と塩化メチレンとの共存下において、ホスゲンまたはホスゲン誘導体とを反応させる以外は、前記②の方法と同様の操作を行うことにより形成することができる。次に、このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーと一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを反応させる。この際、該フルオレン誘導体と共に所望により一般式(III)で表される芳香族ジオールを反応させてもよい。この際、フルオレン誘導体のみを反応させる場合は、フルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液が用いられるが、フルオレン誘導体と芳香族ジオールとを併用する場合は、それらを共に含有する水酸化カリウム水溶液、または該フルオレン誘導体を含有する水酸化カリウム水溶液および該芳香族ジオールを含有する水酸化ナトリウムや水酸化カリウム水溶液が用いられる。アルカリ水溶液のアルカリ濃度、アルカリ水溶液中のビスフェノール類の含有率およびポリカーボネートオリゴマーとビスフェノール類との反応条件は、②の方法と同様である。

【0020】④の製造方法は、まず、一般式(III)で表される芳香族ジオールと一般式(I)で表わされる9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とのポリカーボネート共重合体オリゴマーを形成させ、次いでこのポリカーボネート共重合体オリゴマーと一般式(III)で表される芳香族ジオールとを反応させて、ポリカーボネート共重合体を製造する方法である。該ポリカーボネート共重合体オリゴマーは、前記③のポリカーボネート共重合体の製造方法と同様にして形成させることができる。すなわち、まず一般式(III)で表される芳香族ジオールのポリカーボネートオリゴマーを形成させたのち、このオリゴマーと一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体とを、水酸化カリウム水溶液と塩化メチレンとの共存下に反応させることにより目的のポリカーボネート共重合体オリゴマーが得られる。次に、このようにして得られたポリカーボネート共重合体オリゴマーと一般式(III)で表される芳香族ジオールとを反応させるが、この際、該芳香族ジオールと共に、所望により一般式(I)で表される9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体を反応させてもよい。該ポリカーボネート共重合体オリゴマーとビスフェノール類との反応は、前記

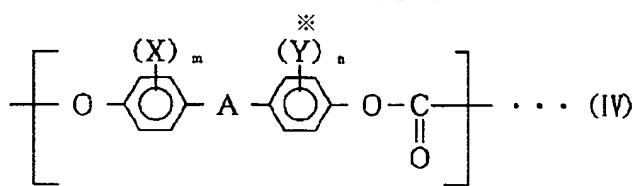
の②の方」と同様にして行うことができる。

【0021】本発明における界面重総合反応においては、所望に応じて末端停止剤や触媒を用いることができる。末端停止剤の使用量は、末端停止剤/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常0.02~0.20、好ましくは0.04~0.17になるように選ばれる。一方、触媒の使用量は、触媒/オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常 $1.0 \times 10^{-3}$ ~ $10.0 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}$ ~ $5.0 \times 10^{-3}$ になるように選ばれる。

【0022】ここで、末端停止剤としては、各種のものを用いることができる。具体的には一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノール、p-t-オクチルフェノールなどが挙げられる。触媒も、各種のものを用いることができる。具体的には四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩あるいは三級アミン等で、例えば、四級アンモニウム塩としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド<sup>20</sup>



【0025】(式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は前記と同じである。)で表されるカーボネート構造単位と、一般式(I) V)



【0027】(式中、A、X、Y、m およびn は前記と同じである。)で表されるカーボネート構造単位とを有し、かつ残存塩素系溶剤(塩化メチレン)量が200 ppm以下である。この残存塩素系溶剂量が200 ppmを超えるポリカーボネート共重合体は、熱劣化を生じたり、成形時における金型サビの原因となり、実用に供することができない。また、該一般式(I)で表されるカーボネート構造単位と一般式(IV)で表されるカーボネート構造単位とのモル比は、通常5:95~95:5、好ましくは7:93~30:70の範囲で選定される。

【0028】

【実施例】次に、本発明を合成例、実施例および比較例により、さらに詳しく説明する。

合成例1

ポリカーボネートオリゴマーIの合成

(6) 10

\*ド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。また、四級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド等が、そして、三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン等が挙げられる。

10 【0023】このように形成されたポリカーボネート共重合体は、公知の方法により反応終了液から回収することができる。すなわち、反応終了液を有機相と水相とに分離後、該有機相をアルカリ液、塩酸、水などで順次洗浄したのち、適当な手段により塩化メチレンを除去してポリマー粉末を得、次いで充分に乾燥することにより、所望のポリカーボネート共重合体が得られる。このようにして得られた本発明のポリカーボネート共重合体は、一般式(II)

【0024】

【化7】

※【0026】

【化8】

★400リットルの5重量%水酸化ナトリウム水溶液にビスフェノールAを60kg溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。また、排出液のpHは10~11を示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、塩化メチレン相220リットルを採取して、これにさらに塩化メチレン170リットルを加え、十分に攪拌した

11

ものをポリカーボネートオリゴマーI（濃度317g/リットル）とした。ここで得られたポリカーボネートオリゴマーの重合度は3~4であった。

## 【0029】合成例2

ポリカーボネートオリゴマーIIの合成

水酸化ナトリウム水溶液を9重量%水酸化カリウム水溶液に変え、ビスフェノールAに代えて9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを55kgとした以外は合成例1と同様にして実施した。ここで得られたポリカーボートオリゴマーIIの重合度も3~4であった。

## 【0030】実施例1

## ①A液の調製

ポリカーボネートオリゴマーIを7リットル、塩化メチレン7.5リットルおよびp-ターシャリーブチルフェノール64.4g(0.43モル)を加えてA液を調製した。

## ②B液の調製

9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン51.2g(1.46モル)およびビスフェノールA177g(0.776モル)をKOH水溶液(448gのKOHを水4.7リットルに溶解した。)に溶解してB液を調製した。

A液にトリエチルアミン3ミリリットルを加え、攪拌しながらB液を素早く添加して60分間攪拌した。60分攪拌後、塩化メチレン7リットルを加え、希釈したのち遠心分離し、塩化メチレン相を0.03NのKOH水溶液、0.1%の塩酸および水の順で洗浄した。洗浄した塩化メチレン相を濃縮後、アセトンおよびヘキサンを加えて静置し、結晶化させた後、攪拌しながら溶剤を除き、ポリマー粉末を得た。ポリマー粉末は、120°C、12時間N<sub>2</sub>気流下で乾燥させ、さらに120°Cで48時間真空乾燥を行った。得られたポリマー粉末の分析結果を第1表に示す。

## 【0031】なお、分析内容は以下の通りである。

モノマー組成：高分解能核磁気共鳴装置を用いて分析した。

粘度平均分子量：ウベロー-デ粘度管を用い、塩化メチレン中20°Cで極限粘度を測定し、次の関係式により分子量を決定した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot M_v^{0.83}$$

〔η〕：極限粘度、M<sub>v</sub>：粘度平均分子量

残存塩素系溶剤：ペレット1gをトルエン5ミリリットルに浸漬し、バイアルビン中で密栓して70°Cで1時間抽出をした。得られた上澄み液をガスクロマトグラフで分析した。

条件 カラム：クロモソルブ101、60~80メッシュ、3mm(直径)×1m(長さ)

温度：130°C(カラム)、300°C(注入口)

検出方法：電子捕獲型検出器(EDC)

キャリアー：N<sub>2</sub>(40ミリリットル/分)

12

金型サビ試験：射出成形機を用い、330°Cで120ショットのショートショット成形を行い24時間後の金型のサビ具合を5段階で目視評価した(ランク大=サビ大)。

成形熱安定性の評価(YI値)：ペレットを射出成形機にて、330°Cで30分間滞留させた後、試験片を作成した。得られた試験片のイエローネスインデックス(YI値)をJIS K7103-77に準じて透過型光度計を用いて測定した。

## 10 【0032】実施例2

## ③C液の調製

9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン51.2g(1.46モル)をKOH水溶液(310gのKOHを水3.6リットルに溶解した。)に溶解してC液を調製した。

## ④D液の調製

ビスフェノールA177g(0.776モル)をNaOH水溶液(83gのNaOHを水1.1リットルに溶解した。)に溶解してD液を調製した。

20 実施例1のA液にトリエチルアミン3ミリリットルを加えて攪拌しながらC液を素早く添加し、20分間攪拌を行った後、D液を加えた。40分後、塩化メチレン7リットルを加え、実施例1と同様の後処理にてポリマー粉末を得た。得られたポリマー粉末を用い、実施例1と同様にして分析を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0033】実施例3

## ⑤E液の調製

ポリカーボネートオリゴマーIIを7リットル、塩化メチレン7.5リットルおよびp-ターシャリーブチルフェノール43.6g(0.29モル)を加えてE液を調製した。

## ⑥F液の調製

ビスフェノールA510g(2.24モル)をNaOH水溶液(320gのNaOHを水4.7リットルに溶解した。)に溶解してF液を調製した。

A液の代わりにE液、B液の代わりにF液を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行いポリマー粉末を得た。得られたポリマー粉末を用い、実施例1と同様にして分析を行った。得られた結果を第1表に示す。

## 【0034】比較例1

40 B液のアルカリとしてNaOHを用いた以外は、実施例1と同様に操作した。その結果、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンはNaOH水溶液に溶解せず、分散したままであった。攪拌しても、固体分(モノマー)は殆ど溶解せず、ポリマーも得られなかった。

## 【0035】比較例2

塩化メチレンの代わりに1, 2-ジクロルエタンを用いた以外は、ポリカーボネートオリゴマーIの合成例と同様にして、ポリカーボネートオリゴマーIIIを合成した。

50 ポリカーボネートオリゴマーIの代わりにポリカーボネ

ートオリゴマーIIIを用い、塩化メチレンの代わりに1,2-ジクロルエタンを用い、またKOH水溶液の代わりにNaOH水溶液(320g)のNaOHを水4.7リットルに溶解した。)を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリマー粉末を得た。得られたポリマー粉末を用い、実施例1と同様にして分析を行った。得られた結果を第1表に示す。

\* 第1表

	モノマー組成(モル%)			分子量 (M <sub>v</sub> )
	a	b	c	
実施例1	12.3	83.8	3.9	19,800
実施例2	12.5	83.6	3.9	19,900
実施例3	68.4	28.0	3.6	19,100
比較例1	—	—	—	—
比較例2	12.5	83.7	3.8	19,100
比較例3	12.6	83.6	3.8	19,600

第1表(続き)

	残存塩素系溶剤量 (ppm)	金型 サビ (ランク)	成形 熱安定性 (YI)
実施例1	10	1	4.0
実施例2	13	1	3.2
実施例3	17	2	6.0
比較例1	—	—	—
比較例2	350	5	14.6
比較例3	260	5	26.8

【0038】(注)モノマー組成のaは9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを、bはビスフェノールAを、cはp-tert-ブチルフェノールを示す。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン誘導体から形成されるカ

※一ポネート構造単位を有し、かつ残存塩素系溶剤量が200ppm以下のポリカーボネート共重合体が効率よく得られる。また、このポリカーボネート共重合体は、成形熱安定性に優れ、かつ成形時に金型サビ等の発生がなく、例えば光学部品、機械部品、電気・電子部品、自動車部品などに好適に用いられる。

PAT-NO: JP406116383A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06116383 A

TITLE: PRODUCTION OF POLYCARBONATE COPOLYMER AND  
POLYCARBONATE  
COPOLYMER

PUBN-DATE: April 26, 1994

INVENTOR- INFORMATION:

NAME  
NAKAE, MIISUGI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME COUNTRY  
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP04271711

APPL-DATE: October 9, 1992

INT-CL (IPC): C08G064/24, C08G064/04, C08G064/22

US-CL-CURRENT: 528/201

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently obtain the subject copolymer having excellent thermal stability of molding free from problems such as corrosion of mold during molding by using an aqueous solution of KOH of a bis(hydroxyphenyl)fluorene derivative and a specific inert organic solvent.

CONSTITUTION: In subjecting an aromatic diol containing a 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene derivative of formula I ( $R<SP>1</SP>$  and  $R<SP>2</SP>$  are H or 1-8C organic group) and phosgene (derivative) to interfacial polycondensation, an aqueous solution of KOH of the compound of the formula is used and the reaction is carried out in the presence of methylene

chloride to give the objective copolymer having a unit of formula II and the content of residual chlorine-based solvent of 200ppm or smaller. To be concrete, for example, an aqueous solution of KOH containing the compound of the formula and another aromatic diol is allowed to react with phosgene in the presence of methylene chloride or an aqueous KOH solution of the compound of the formula is reacted with phosgene and the formed oligomer is reacted with another aromatic diol.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-116383

(43) Date of publication of application : 26.04.1994

(51) Int.Cl. C08G 64/24  
C08G 64/04  
C08G 64/22

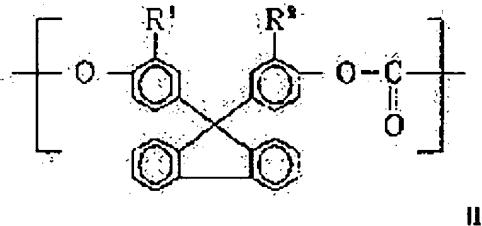
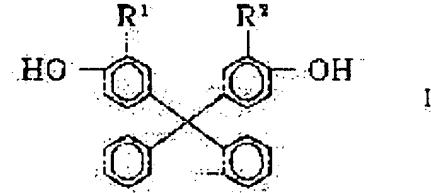
(21) Application number : 04-271711 (71) Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
(22) Date of filing : 09.10.1992 (72) Inventor : NAKAE MITSUGI

## (54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE COPOLYMER AND POLYCARBONATE COPOLYMER

### (57) Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain the subject copolymer having excellent thermal stability of molding free from problems such as corrosion of mold during molding by using an aqueous solution of KOH of a bis (hydroxyphenyl)fluorene derivative and a specific inert organic solvent.

CONSTITUTION: In subjecting an aromatic diol containing a 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene derivative of formula I (R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are H or 1-8C organic group) and phosgene (derivative) to interfacial polycondensation, an aqueous solution of KOH of the compound of the formula is used and the reaction is carried out in the presence of methylene chloride to give the objective copolymer having a unit of formula II and the content of residual chlorine-based solvent of 200ppm or smaller. To be concrete, for example, an aqueous solution of KOH containing the compound of the formula and another aromatic diol is allowed to react with phosgene in the presence of methylene chloride or an aqueous KOH solution of the compound of the formula is reacted with phosgene and the formed oligomer is reacted with another aromatic diol.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

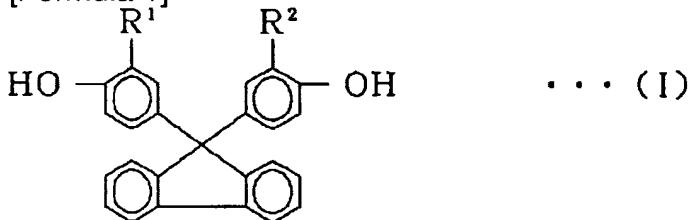
---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

[Formula 1]



(R1 and R2 show a hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1-8 independently among a formula, respectively.) The manufacture approach of the polycarbonate copolymer which is characterized by using a methylene chloride as the potassium-hydroxide water solution and the inactive organic solvent of this fluorene derivative in making the aromatic series diol, phosgene, or phosgene derivative containing 9 expressed and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative react, and manufacturing a polycarbonate copolymer by interfacial polycondensation.

[Claim 2] The manufacture approach of a polycarbonate copolymer according to claim 1 of making a phosgene or a phosgene derivative reacting to the bottom of coexistence of the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing 9 expressed with a general formula (I), a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, and aromatic series diols other than this.

[Claim 3] The manufacture approach of the polycarbonate copolymer according to claim 1 to which aromatic series diols other than the compound expressed with the obtained polycarbonate oligomer and a general formula (I) after making a phosgene or a phosgene derivative react and making the polycarbonate oligomer of a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative form in the bottom of coexistence of the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing 9 expressed with a general formula (I) and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative are made to react.

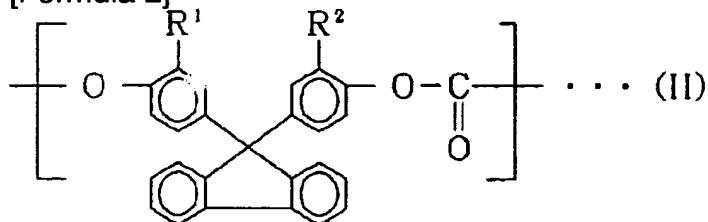
[Claim 4] The manufacture approach of a polycarbonate copolymer according to claim 1 of making 9 expressed with a general formula (I), 9 expressed with the polycarbonate oligomer formed from aromatic series diols other than a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, and a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative reacting to the bottom of coexistence of a potassium-hydroxide water solution and a methylene chloride.

[Claim 5] 9 expressed with a general formula (I), 9 expressed with the polycarbonate oligomer formed from aromatic series diols other than a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, and a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative After making it react to the bottom of coexistence of a potassium-hydroxide water solution and a methylene chloride

and making polycarbonate copolymer oligomer form, The manufacture approach of the polycarbonate copolymer according to claim 1 to which aromatic series diols other than the compound expressed with the obtained polycarbonate copolymer oligomer and a general formula (I) are made to react.

[Claim 6] General formula (II)

[Formula 2]



(-- R1 and R2 show a hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1-8 independently among a formula, respectively.) -- polycarbonate copolymer which has the carbonate structural unit expressed and is characterized by the amount of residual chlorine-based solvents being 200 ppm or less.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] About the manufacture approach of a polycarbonate copolymer, and a polycarbonate copolymer, this invention is excellent in shaping thermal stability, and there is no problem of metal mold rust etc. in more detail, at the time of shaping, and it relates to the method of manufacturing efficiently the polycarbonate copolymer used suitable for an optic, a machine part, the electrical and electric equipment and electronic parts, autoparts, etc., and its polycarbonate copolymer.

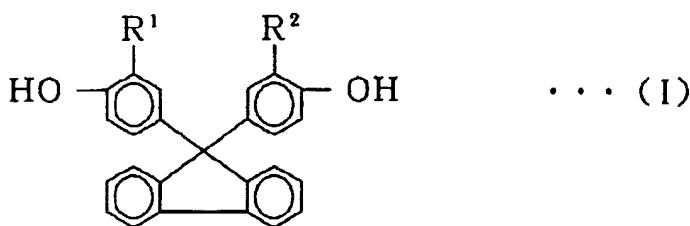
**[0002]**

[Description of the Prior Art] It is known that the polycarbonate copolymer containing a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene has high thermal resistance (U.S. Pat. No. 3546165 specification). When performing an interfacial polycondensation method in manufacture of this copolymer, it is not desirable to usually use a sodium-hydroxide water solution and a methylene chloride. Fluorenes are because solubility is low and it is hard to react also to any of a sodium-hydroxide water solution and a methylene chloride. Since a reaction does not fully advance, the polycarbonate obtained by such approach tends to \*\*\*\* the hydroxyl-group end of phenol nature, and an unreacted chloroformate radical, therefore shaping thermal stability will become very bad. On the other hand, industrially, although the 1,2-dichloroethane (a U.S. Pat. No. 3546165 specification, JP,63-182336,A) which dissolves fluorenes well is used for manufacture of the above-mentioned copolymer or the approach which has used chloroform enough and carries out it is tried, these solvents remain in a polymer and these solvents become the heat deterioration of a polymer, and the cause of the metal mold rust at the time of shaping, even after isolating about [ being expensive ] and a polymer. Then, this invention person repeated research wholeheartedly that the above-mentioned problem should be solved.

**[0003]**

[Means for Solving the Problem] Consequently, this invention person found out that the polycarbonate copolymer of the outstanding quality which is excellent in shaping thermal stability and does not have the problem of the metal mold rust at the time of shaping etc. was obtained by using the potassium-hydroxide water solution of fluorenes and using a methylene chloride as a chlorine-based solvent. This invention is completed based on this knowledge. That is, this invention is a general formula (I).

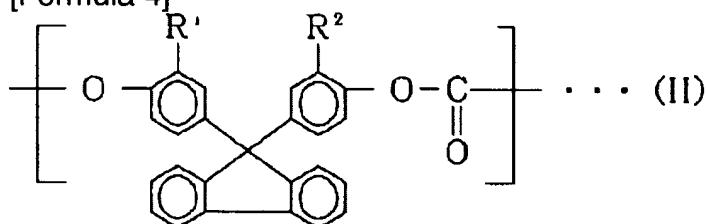
**[0004]****[Formula 3]**



[0005] (-- R1 and R2 show a hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1-8 independently among a formula, respectively.) -- in making the aromatic series diol, phosgene, or phosgene derivative containing 9 express and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative react, and manufacturing a polycarbonate copolymer by interfacial polycondensation, the manufacture approach of the polycarbonate copolymer characterize by using a methylene chloride as the potassium-hydroxide water solution and the inactive organic solvent of this fluorene derivative is offer. Moreover, this invention is a general formula (II).

[0006]

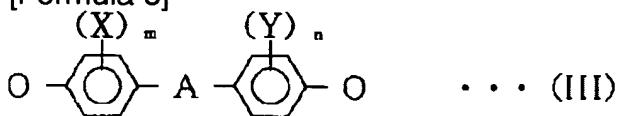
[Formula 4]



[0007] (-- R1 and R2 show a hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1-8 independently among a formula, respectively.) -- the polycarbonate copolymer which has the carbonate structural unit expressed and is characterized by the amount of residual chlorine-based solvents being 200 ppm or less is also offered.

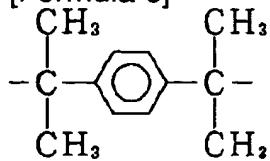
[0008] In this invention, 9 expressed with said general formula (I), a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, and aromatic series diols other than this are used as bisphenols of a raw material. R1 in a general formula (I) And R2 A hydrogen atom or the organic radical of carbon numbers 1-8 is shown independently, respectively, and even if they are mutually the same, they may differ. Here, as an organic radical of carbon numbers 1-8, alkoxy groups, such as alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, and an octyl radical, a methoxy group, an ethoxy radical, a propyloxy radical, a butyloxy radical, a pentyloxy radical, a hexyloxy radical, a heptyloxy radical, and an octyloxy radical, etc. are mentioned, for example. In 9 expressed with a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, it is R1. And R2 The 9 and 9-bis (4-hydroxyphenyl) fluorene which are both hydrogen atoms is suitable. On the other hand, as aromatic series diol except being expressed with a general formula (I), it is a general formula (III) [0009].

[Formula 5]



[0010] the inside of a formula, and A -- single bond, -O-, -SO2-, -S-, -SO-, -CO-, the alkylene group of carbon numbers 1-10, the alkylidene radical of carbon numbers 2-10, the cyclo alkylene group of carbon numbers 5-15, the alkylidene radical of carbon numbers 5-15, or a formula [0011]

[Formula 6]



[0012] It comes out, the radical expressed is shown and X and Y show the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-8 independently, respectively. Moreover, m and n are the integers of 0-4, respectively. The compound expressed is mentioned. As an example of such a compound, for example A screw Methane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) Ethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) A propane (4-hydroxyphenyl) ; 2 and 2-screw (Common-name bisphenol A) Butane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Octane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Phenylmethane; 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) Propane; (4-hydroxy-1-methylphenyl) 1 and 1-screw Propane; (4-hydroxy-t-butylphenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3-BUROMO phenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy - 3, 5-tetramethyl phenyl) 2 and 2-screw Propane; (4-hydroxy-3-chlorophenyl) 2 and 2-screw Propane; Bis(hydroxy aryl) alkanes; 1, such as 2 and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-tetrabromo phenyl) propane, 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclopentane; 1, and 1-screw (4-hydroxy - 3, 5-tetra-chlorophenyl) Cyclohexane; 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) (4-hydroxyphenyl) - 3 and 5 -- Screws, such as a 5-trimethyl cyclohexane Cycloalkane; (Hydroxy aryl) 4 and 4-dihydroxy diphenyl ether; 4 and 4'-dihydroxy -3, dihydroxy diaryl sulfide; dihydroxy aryl ether [, such as the 3'-dimethylphenyl ether, ]; -- 4, 4'-dihydroxydiphenyl sulfide; 4, and 4' - dihydroxy -3 and 3' - dimethyl diphenyl sulfide etc. 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide; 4 and 4'-dihydroxy -3, Dihydroxy aryl sulfoxides, such as a 3'-dimethyl diphenyl sulfoxide; dihydroxy diaryl sulfones, such as 4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone; 4, 4'-dihydroxy -3, and 3'-dimethyl diphenylsulfone, are mentioned. In these, a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (common name: bisphenol A) is especially suitable.

[0013] At this invention, it is said general formula (II) by interfacial polycondensation. Although the polycarbonate copolymer containing the carbonate structural unit expressed is manufactured, it is required in this case to use a methylene chloride as the potassium-hydroxide water solution and the inactive organic solvent of 9 expressed with a general formula (I) and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative.

[0014] As the manufacture approach of the polycarbonate copolymer of this invention, four sorts of approaches shown below concretely are mentioned.

\*\* How to make a phosgene or a phosgene derivative react and to manufacture a polycarbonate copolymer under coexistence of the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing the aromatic series diol expressed with the 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative and general formula (III) which are expressed with the above-mentioned general formula (I).

\*\* How to make a phosgene or a phosgene derivative react, to form the polycarbonate oligomer of a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative in the bottom of coexistence of the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing 9 expressed with the above-mentioned general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, to make the aromatic series diol expressed with this polycarbonate oligomer and a general formula (III) react, and to manufacture a polycarbonate copolymer.

\*\* How to make 9 expressed with the polycarbonate oligomer formed from the aromatic series diol expressed with a general formula (III), and a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative react under coexistence of a potassium-hydroxide water solution and a methylene chloride, and to manufacture a polycarbonate copolymer.

\*\* How to make 9 expressed with the polycarbonate oligomer formed from the aromatic series

diol expressed with a general formula (III), and a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative react under coexistence of a potassium-hydroxide water solution and a methylene chloride, to manufacture polycarbonate copolymer oligomer, to make the aromatic series diol expressed with this polycarbonate copolymer oligomer and a general formula (III) react, and to manufacture a polycarbonate copolymer.

Although a phosgene is begun and TORIHOSUGEN, a bromophos gene, bis(2, 4, 6-TORIKURORO phenyl) carbonate, bis(2, 4-dichlorophenyl) carbonate, bis(2-cyanophenyl) carbonate, and KUROROGI acid TORIKURORO methyl are mentioned as the phosgene used by the above-mentioned approach, or a phosgene derivative, it is not limited to these.

[0015] Next, the four above-mentioned sorts of manufacture approaches are explained to a detail. \*\* The manufacture approach is an approach of making a phosgene or a phosgene derivative reacting and manufacturing a polycarbonate copolymer by direct interfacial polycondensation under coexistence with the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing the bisphenols of a raw material without making polycarbonate oligomer forming. As a potassium-hydroxide water solution used here, that whose potassium-hydroxide concentration is usually 1 - 15 % of the weight is used preferably. Moreover, the content of all the bisphenols in a potassium-hydroxide water solution is usually chosen in 0.5 - 20% of the weight of the range. Furthermore, as for the amount of the methylene chloride used, it is desirable 1 / 10 - 10/1, and that the capacity factor of an organic phase and the aqueous phase selects so that it may be preferably set to 1 / 4 - 4/1. Moreover, reaction temperature is usually good at water bath cooling temperature extent, and reaction time is usually 20 minutes - about 3 hours preferably for 10 minutes to 8 hours.

[0016] \*\* The manufacture approach is an approach of forming first the polycarbonate oligomer of 9 expressed with a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, making the aromatic series diol subsequently expressed with this polycarbonate oligomer and general formula (III) reacting, and manufacturing a polycarbonate copolymer. Here, when forming the polycarbonate oligomer of a fluorene derivative, it is required for the bottom of coexistence with the potassium-hydroxide water solution and methylene chloride containing a fluorene derivative to make a phosgene or a phosgene derivative react. Under the present circumstances, as a potassium-hydroxide water solution, that whose potassium-hydroxide concentration is usually 1 - 15 % of the weight is used preferably. Moreover, the content of the fluorene derivative in a potassium hydroxide is usually chosen in 0.5 - 20% of the weight of the range. Furthermore, as for the amount of the methylene chloride used, it is desirable 5 / 1 - 1/7, and for the capacity factor of an organic phase and the aqueous phase to select so that it may be preferably set to 2 / 1 - 1/4. Moreover, reaction temperature is usually good at cooling temperature extent, and reaction time is usually 30 minutes - about 2 hours preferably for 15 minutes to 4 hours. Furthermore, the range of the polymerization degree of oligomer is 2-10 preferably 20 or less.

[0017] Next, although the aromatic series diol compound expressed with the oligomer obtained as mentioned above and a general formula (III) is made to react, the fluorene derivative expressed with the above-mentioned general formula (I) by request with this aromatic series diol compound may be made to react in this case. When using only an aromatic series diol compound, a sodium-hydroxide water solution and a potassium-hydroxide water solution can be used as an alkali water solution containing this aromatic series diol compound. When [ both ] using together aromatic series diol and a fluorene derivative, the potassium-hydroxide water solution containing the potassium-hydroxide water solution containing them or the alkali water solution containing aromatic series diol, and a fluorene derivative is used. The alkali concentration of this sodium-hydroxide water solution and potassium-hydroxide water solution has 1 - 15% of the weight of the desirable range, and the content of the bisphenols in a sodium-hydroxide water solution or a potassium-hydroxide water solution is usually chosen in

0.5 - 20% of the weight of the range.

[0018] Although the above-mentioned polycarbonate oligomer is used as an organic phase containing the polycarbonate oligomer usually obtained at the time of this oligomer formation, and a methylene chloride, it may add a methylene chloride further by request. the capacity factor of an organic phase and the aqueous phase -- usually -- 7 / 1 - 2/1 -- it is preferably chosen in 4 / 1 - 1/1. Moreover, the mole ratio of the chloro hoe mate radical of all bisphenols / oligomer is preferably good 0.4 to 0.55, and to be in the range of 0.45-0.5 more preferably. on the other hand -- the mole ratio of the chloro hoe mate radical of alkali/oligomer -- desirable -- 1.0-2.0 -- it is the range of 1.2-1.7 more preferably. Moreover, the reaction temperature of polycarbonate oligomer and bisphenols is usually good at cooling temperature extent, and reaction time is usually 30 minutes - about 3 hours preferably for 15 minutes to 4 hours.

[0019] \*\* The manufacture approach is an approach of making the polycarbonate oligomer of the aromatic series diol expressed with a general formula (III) forming first, making 9 expressed with this polycarbonate oligomer and general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative reacting subsequently, and manufacturing a polycarbonate copolymer. The polycarbonate oligomer of the aromatic series diol expressed with a general formula (III) can be formed by performing the same actuation as the approach of the aforementioned \*\* except making a phosgene or a phosgene derivative react to the bottom of coexistence with the sodium-hydroxide water solution and potassium-hydroxide water solution containing this aromatic series diol, and a methylene chloride. Next, 9 expressed with the polycarbonate oligomer obtained by doing in this way and a general formula (I) and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative are made to react. Under the present circumstances, the aromatic series diol expressed with a general formula (III) by request with this fluorene derivative may be made to react. Under the present circumstances, when making only a fluorene derivative react, the potassium-hydroxide water solution containing a fluorene derivative is used, but when [ both ] using together a fluorene derivative and aromatic series diol, the sodium hydroxide and potassium-hydroxide water solution containing the potassium-hydroxide water solution containing them or the potassium-hydroxide water solution containing this fluorene derivative, and this aromatic series diol are used. The content of the alkali concentration of an alkali water solution and the bisphenols in an alkali water solution and the reaction condition of polycarbonate oligomer and bisphenols are the same as that of the approach of \*\*.

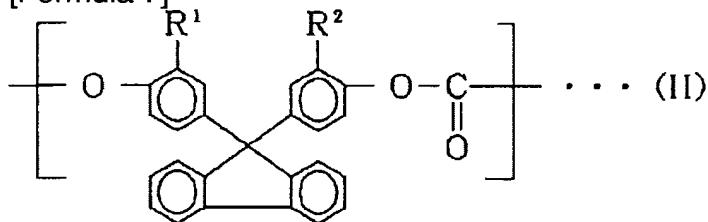
[0020] \*\* The manufacture approach is an approach of making polycarbonate copolymer oligomer with 9 first expressed with the aromatic series diol expressed with a general formula (III), and a general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative forming, making the aromatic series diol subsequently expressed with this polycarbonate copolymer oligomer and general formula (III) reacting, and manufacturing a polycarbonate copolymer. This polycarbonate copolymer oligomer can be made to form like the manufacture approach of the polycarbonate copolymer of the aforementioned \*\*. That is, after making the polycarbonate oligomer of the aromatic series diol first expressed with a general formula (III) form, target polycarbonate copolymer oligomer is obtained by making 9 expressed with this oligomer and general formula (I), and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative react to the bottom of coexistence with a potassium-hydroxide water solution and a methylene chloride. Next, although the aromatic series diol expressed with the polycarbonate copolymer oligomer obtained by doing in this way and a general formula (III) is made to react, 9 expressed with a general formula (I) by request with this aromatic series diol and a 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative may be made to react in this case. The reaction of this polycarbonate copolymer oligomer and bisphenols can be performed like the approach of above \*\*.

[0021] In the interfacial polycondensation reaction in this invention, an end halt agent and a catalyst can be used according to a request. the amount of the end halt agent used -- the

chloro hoe mate radical mole ratio of an end halt agent / oligomer -- usually -- 0.02 to 0.20 -- it is chosen so that it may be preferably set to 0.04-0.17. on the other hand -- the amount of the catalyst used -- the chloro hoe mate radical mole ratio of a catalyst/oligomer -- usually -- 1.0x10<sup>-3</sup> to 10.0x10<sup>-3</sup> -- it is chosen so that it may be preferably set to 1.0x10<sup>-3</sup> to 5.0x10<sup>-3</sup>. [0022] Here, various kinds of things can be used as an end halt agent. Specifically, a phenol, p-cresol, p-t-butylphenol, p-cumyl phenol, tribromophenol, nonyl phenol, p-t-octyl phenol, etc. are mentioned as monohydric phenol. A catalyst can also use various kinds of things. It is specifically quarternary ammonium salt, the fourth class phosphonium salt, or the third class amine, for example, trimethyl benzyl ammoniumchloride, triethyl benzyl ammoniumchloride, tributyl benzyl ammoniumchloride, trioctylmethylammonium chloride, tetrabutyl ammoniumchloride, a tetrabutylammonium star's picture, etc. are mentioned as quarternary ammonium salt. Moreover, as the fourth class phosphonium salt, triethylamine, tributylamine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, a pyridine, dimethylaniline, etc. are mentioned, for example, for example as tetrabutyl phosphonium chloride, a tetrabutyl phosphonium star's picture, etc. and the third class amine.

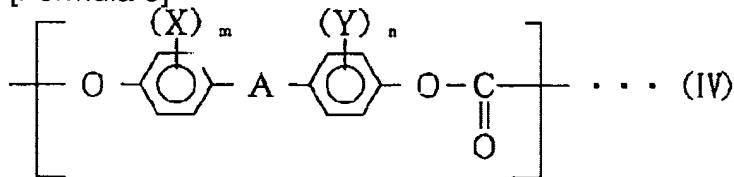
[0023] Thus, the formed polycarbonate copolymer is recoverable from reaction termination liquid by the well-known approach. That is, after dividing reaction termination liquid into an organic phase and the aqueous phase, after carrying out sequential washing of this organic phase with  $\text{HCl}$ , a hydrochloric acid, water, etc., a desired polycarbonate copolymer is obtained by a suitable means' removing a methylene chloride, obtaining polymer powder, and subsequently fully drying. Thus, the polycarbonate copolymer of obtained this invention is general formula (II) [0024].

[Formula 7]



[0025] (-- R1 and R2 are the same as the above among a formula. () -- the carbonate structural unit expressed and a general formula -- IV [0026])

[Formula 8]



[0027] (-- A, X, Y, m, and n are the same as the above among a formula.) -- it has the carbonate structural unit expressed, and the amount of residual chlorine-based solvents (methylene chloride) is 200 ppm or less. The polycarbonate copolymer with which this amount of residual chlorine-based solvents exceeds 200 ppm cannot produce heat deterioration, or cannot cause metal mold rust at the time of shaping, and practical use cannot be presented with it. moreover, this general formula (II) The carbonate structural unit and general formula (IV) which are expressed the mole ratio with the carbonate structural unit expressed -- usually - 5:95-95:5 -- it is preferably selected in 7:93-30:70.

[0028]

[Example] Next, a synthetic example, an example, and the example of a comparison explain this invention in more detail.

60kg of bisphenol A was dissolved in the sodium-hydroxide water solution 400l. of 5% of the weight of composition of synthetic example 1 polycarbonate oligomer I, and the sodium-hydroxide water solution of bisphenol A was prepared. Subsequently, it lets the flow rate of 138l./hour pass for the sodium-hydroxide water solution of this bisphenol A held to the room temperature, lets an orifice plate pass for a methylene chloride by the flow rate of 69l./hour to the bore of 10mm, and the tubular type reactor of 10m of tube lengths, and introduces, and concurrent [ of the phosgene ] was carried out, it was blown into this by the flow rate of 10.7kg/hour, and was made to react to it continuously for 3 hours. The tubular type reactor used here serves as a double pipe, and maintained the discharge temperature of reaction mixture at the jacket part through cooling water at 25 degrees C. Moreover, pH of effluent liquor was adjusted so that 10-11 might be shown. Thus, by putting the obtained reaction mixture, separation removal of the aqueous phase was carried out, the methylene chloride phase of 220l. was extracted, 170l. of methylene chlorides was further added to this, and what was fully stirred was made into polycarbonate oligomer I (concentration of 317g/l.). The polymerization degree of the polycarbonate oligomer obtained here was 3-4.

[0029] The synthetic sodium-hydroxide water solution of synthetic example 2 polycarbonate oligomer II was changed into the potassium-hydroxide water solution 9% of the weight, and it carried out like the synthetic example 1 except having replaced with bisphenol A and having set the 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene to 55kg. The polymerization degree of the polycarbonate oligomer II obtained here was also 3-4.

[0030] 7l., 7.5l. [ of methylene chlorides ], and p-tertiary butylphenol 64.4g (0.43 mols) was added for the preparation polycarbonate oligomer I of example 1\*\*A liquid, and A liquid was prepared.

\*\* B liquid preparation 9-and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene 512g (1.46 mols) and 177g (0.776 mols) of bisphenol A were dissolved in the KOH water solution (448g KOH was dissolved in 4.7l. of water.), and B liquid was prepared.

Adding and stirring 3ml of triethylamines in A liquid, it added quickly and B liquid was stirred for 60 minutes. After centrifugal separation of the 7l. of the methylene chlorides was added, diluted and carried out after 60-minute stirring, and the methylene chloride phase was washed in order of a 0.03 Ns KOH water solution, a 0.1-N hydrochloric acid, and water. After condensing the washed methylene chloride phase, after adding, putting and crystallizing an acetone and a hexane, polymer powder was obtained except for the solvent, stirring. Polymer powder is N2 120 degrees C for 12 hours. It was made to dry under an air current and the vacuum drying was performed at 120 more degrees C for 48 hours. The analysis result of the obtained polymer powder is shown in the 1st table.

[0031] In addition, the contents of analysis are as follows.

Monomer presentation: It analyzed using high-resolution nuclear-magnetic-resonance equipment.

Viscosity average molecular weight: Using the Ubbelohde viscosity tubing, limiting viscosity was measured at 20 degrees C among the methylene chloride, and the following relational expression determined molecular weight.

[eta] -5 and =1.23x10Mv0.83 [eta]: -- it was immersed in 5ml of toluene, limiting viscosity and amount of Mv:viscosity-average-molecular-weight residual chlorine-based solvents:pellet 1g was sealed in BAIARUBIN, and the extract was performed at 70 degrees C for 1 hour. The obtained supernatant was analyzed by the gas chromatograph.

Conditions Column: Chromosorb 101, 60-80 meshes, 3mm(diameter) x1m (die length)

Temperature: 130 degrees C (column), 300 degrees C (inlet)

The detection approach: Electron capture detector (ECD)

Carrier: N2 (a part for 40ml/)

Metal-mold rust trial: Using the injection molding machine, short-shot shaping of 120 shots was

performed at 330 degrees C, and visual evaluation of the rust condition of the metal mold of 24 hours after was carried out in five steps (rank size = rust size).

Evaluation of shaping thermal stability (YI value): The test piece was created after making a pellet pile up for 30 minutes at 330 degrees C with an injection molding machine. It is JIS about yellow NESUINDEKKUSU (YI value) of the obtained test piece. According to K7103-77, it measured using the transparency mold photometer.

[0032] The preparation 9 of example 2\*\* C fluid and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene 512g (1.46 mols) were dissolved in the KOH water solution (310g KOH was dissolved in 3.6l. of water.), and C fluid was prepared.

\*\* 177g (0.776 mols) of preparation bisphenol A of D liquid was dissolved in the NaOH water solution (83g NaOH was dissolved in 1.1l. of water.), and D liquid was prepared.

D liquid was added, after adding C fluid quickly and performing stirring for 20 minutes, adding and stirring 3ml of triethylamines in A liquid of an example 1. 7l. of methylene chlorides was added after 40 minutes, and polymer powder was obtained in the same after treatment as an example 1. It analyzed like the example 1 using the obtained polymer powder. The obtained result is shown in the 1st table.

[0033] 7l., 7.5l. [ of methylene chlorides ], and p-tertiary butylphenol 43.6g (0.29 mols) was added for the preparation polycarbonate oligomer II of example 3\*\*E liquid, and E liquid was prepared.

\*\* 510g (2.24 mols) of preparation bisphenol A of F liquid was dissolved in the NaOH water solution (320g NaOH was dissolved in 4.7l. of water.), and F liquid was prepared.

Except having used F liquid instead of E liquid and B liquid instead of A liquid, the same actuation as an example 1 was performed, and polymer powder was obtained. It analyzed like the example 1 using the obtained polymer powder. The obtained result is shown in the 1st table.

[0034] It was operated like the example 1 except having used NaOH as alkali of example of comparison 1B liquid. Consequently, it does not dissolve in a NaOH water solution, but the 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene had been distributed. Even if stirred, solid content (monomer) was hardly dissolved and a polymer was not obtained, either.

[0035] It is polycarbonate oligomer III like the synthetic example of polycarbonate oligomer I except having used 1,2-dichloroethane instead of the example of comparison 2 methylene chloride. It compounded.

It is polycarbonate oligomer III instead of polycarbonate oligomer I. Polymer powder was obtained like the example 1 except having used, and having used 1,2-dichloroethane instead of the methylene chloride, and having used the NaOH water solution (320g NaOH having been dissolved in 4.7l. of water.) instead of the KOH water solution. It analyzed like the example 1 using the obtained polymer powder. The obtained result is shown in the 1st table.

[0036] Polymer powder was obtained like the example 2 of a comparison except having replaced the example 31 of a comparison, and 2-dichloroethane with chloroform. It analyzed like the example 1 using the obtained polymer powder. The obtained result is shown in the 1st table.

[0037]

[Table 1]

第 1 表

	モノマー組成(モル%)			分子量 (M <sub>v</sub> )
	a	b	c	
実施例 1	12.3	83.8	3.9	19,800
実施例 2	12.5	83.6	3.9	19,900
実施例 3	68.4	28.0	3.6	19,100
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	12.5	83.7	3.8	19,100
比較例 3	12.6	83.6	3.8	19,600

第 1 表(続き)

	残存塩素系 溶剂量 (ppm)	金型 サビ (ラソク)	成形 熱安定性 (Y I)
実施例 1	10	1	4.0
実施例 2	13	1	3.2
実施例 3	17	2	6.0
比較例 1	—	—	—
比較例 2	350	5	14.6
比較例 3	260	5	26.8

[0038] (Note) In a of a monomer presentation, b shows bisphenol A and c shows p-t-butylphenol for a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene.

[0039]

[Effect of the Invention] According to this invention, it has the carbonate structural unit formed from a 9 and 9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene derivative, and a polycarbonate copolymer 200 ppm or less is efficiently obtained for the amount of residual chlorine-based solvents.

Moreover, this polycarbonate copolymer is excellent in shaping thermal stability, and there is no generating of metal mold rust etc. at the time of shaping, for example, it is used suitable for an optic, a machine part, the electrical and electric equipment and electronic parts, autoparts, etc.

---

[Translation done.]